

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 février 2002 (07.02.2002)

PCT

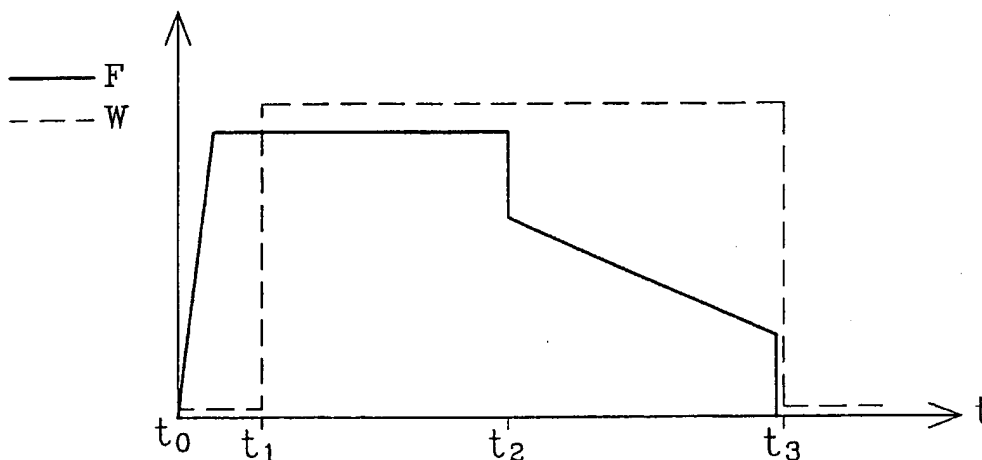
(10) Numéro de publication internationale
WO 02/10474 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C23C 16/26, 16/04
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02406
- (22) Date de dépôt international : 24 juillet 2001 (24.07.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
00/10101 1 août 2000 (01.08.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SIDEL
[FR/FR]; Avenue de la patrouille de France, Octeville-sur-
Mer, B.P. 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : OUTRE-
MAN, Jean-Tristan [FR/FR]; C/O SIDEL, B.P. 204,
F-76053 Le Havre Cedex (FR). ADRIANSENS, Eric
[BE/FR]; c/o SIDEL, BP 204, F-76053 LE HAVRE Cedex
(FR).
- (74) Mandataire : SILORET, Patrick; c/o SIDEL, Service
Propriété Industrielle, BP 204, F-76053 Le Havre Cedex
(FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PLASMA COATING METHOD

(54) Titre : PROCÉDE DE REVETEMENT PAR PLASMA



(57) Abstract: The invention concerns in particular a method for using low pressure plasma to deposit a coating on an object to be treated, whereby the plasma is obtained by partially ionising, under the action of an electromagnetic field, a reaction fluid injected under low pressure into a treatment zone. The invention is characterised in that the method comprises at least two steps: a first step during which the reaction fluid is injected into the treatment zone at a first flow rate and under a given pressure, and a second step during which the same reaction fluid is injected into the treatment zone at a second flow rate lower than the first.

(57) Abrégé : L'invention concerne notamment un procédé mettant en oeuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement sur un objet à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement, caractérisé en ce que le procédé comporte au moins deux étapes: une première étape au cours de laquelle le fluide réactionnel est injecté dans la zone de traitement avec un premier débit et sous une pression donnée; et une seconde étape au cours de laquelle le même fluide réactionnel est injecté dans la zone de traitement avec un second débit inférieur au premier débit.

WO 02/10474 A1



(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

Procédé de dépôt de revêtement par plasma, dispositif de mise en œuvre du procédé et revêtement obtenu par un tel procédé

L'invention concerne les procédés de dépôt de revêtements en
5 couche mince mettant en œuvre un plasma à faible pression. Dans un tel
procédé, un fluide réactionnel est injecté sous faible pression dans une
zone de traitement. Ce fluide, lorsqu'il est porté aux pressions utilisées,
est généralement gazeux. Dans la zone de traitement, un champ
électromagnétique est instauré pour porter ce fluide à l'état de plasma
10 c'est-à-dire pour en provoquer une ionisation au moins partielle. Les
particules issues de ce mécanisme d'ionisation peuvent alors se déposer
sur les parois de l'objet qui est placé dans la zone de traitement.

Les dépôts par plasmas à basse pression, aussi appelé plasmas
froids, permettent de déposer des couches minces sur des objets en
15 matière plastique sensibles à la température tout en garantissant une
bonne adhésion physico-chimique du revêtement déposé sur l'objet.

Une telle technologie de dépôt est utilisée dans diverses
applications. L'une de ces applications concerne le dépôt de revêtements
fonctionnels sur des films ou des récipients, notamment dans le but de
20 diminuer leur perméabilité aux gaz tels que l'oxygène et le dioxyde de
carbone.

Notamment, il est récemment apparu qu'une telle technologie pouvait
être utilisée pour revêtir d'un matériau barrière les bouteilles en plastique
destinées à conditionner des produits sensibles à l'oxygène, tels que la
25 bière et les jus de fruits, ou des produits carbonatés tels que les sodas.

Le document WO99/49991 décrit un dispositif et un procédé qui
permet de recouvrir la face interne ou externe d'une bouteille en plastique
avec un revêtement en carbone amorphe hautement hydrogéné en utilisant
de l'acétylène comme fluide réactionnel. Le procédé qui est décrit dans ce
30 document permet, en une seule étape, de former une couche de
revêtement particulièrement efficace.

L'invention a pour but de proposer un procédé perfectionné
permettant d'obtenir des revêtements possédant des caractéristiques
encore améliorées.

35 Dans ce but, l'invention propose un procédé mettant en œuvre un
plasma à faible pression pour déposer un revêtement sur un objet à traiter,

du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement,

caractérisé en ce que le procédé comporte au moins deux étapes :

5 - une première étape au cours de laquelle le fluide réactionnel est injecté dans la zone de traitement avec un premier débit et sous une pression donnée ; et

10 - une seconde étape au cours de laquelle le même fluide réactionnel est injecté dans la zone de traitement avec un second débit inférieur au premier débit.

Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- les étapes s'enchaînent en continu de telle sorte que, dans la zone de traitement, le fluide réactionnel demeure à l'état de plasma lors de la transition entre les deux étapes ;

15 - le second débit est constant ;

- le second débit est variable ;

- le second débit décroît au cours de la seconde étape ;

- la puissance du champ électromagnétique est maintenue sensiblement constante au cours de la durée des deux étapes ;

20 - la pression dans la zone de traitement au cours de la seconde étape est inférieure à la pression dans la zone de traitement au cours de la première étape ;

- le fluide réactionnel comporte un composé hydrocarboné gazeux ;

- le fluide réactionnel est de l'acétylène ;

25 - la partie du revêtement qui est déposée au cours de la seconde étape présente une densité supérieure à celle de la partie du revêtement qui est déposée au cours de la première étape ;

- la partie du revêtement déposée au cours de la seconde étape présente une densité qui augmente depuis l'interface avec la partie déposée au cours de la première étape jusqu'à la surface du revêtement ;

30 - le revêtement déposé est constitué d'un matériau carbone amorphe hydrogéné ;

- la partie du revêtement déposée au cours de la seconde étape présente une proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 qui est supérieure au voisinage de la surface du revêtement par rapport à la même

35

proportion mesurée au voisinage de l'interface avec la partie déposée au cours de la première étape ;

- le procédé est mis en œuvre pour déposer un revêtement barrière aux gaz sur un substrat en matière plastique ;

- 5 - le substrat est un film ;
- le substrat est un récipient ;
- le revêtement est déposé sur la surface interne du récipient ; et
- le revêtement conserve ses propriétés barrières lorsque le substrat subit un étirement bi-axial de l'ordre de 5%.

10 L'invention concerne aussi un dispositif pour la mise en œuvre du procédé incorporant l'une quelconque des caractéristiques précédentes, du type comportant un dispositif d'alimentation en fluide réactionnel comprenant notamment une source de fluide réactionnel, une vanne de régulation de débit et un injecteur qui débouche dans la zone de
15 traitement, caractérisé en ce que lors de la transition entre la première et la seconde étape, la vanne de régulation est commandée pour provoquer une baisse du débit de fluide réactionnel délivré dans la zone de traitement.

Alternativement, le dispositif d'alimentation comporte, en aval de la
20 vanne de régulation, un réservoir tampon apte à stocker du fluide réactionnel, et, lors de la transition entre la première et la seconde étape, la vanne de régulation est fermée, le réservoir tampon étant alors progressivement vidé du fluide réactionnel qu'il contient.

L'invention concerne encore un récipient en matière plastique,
25 caractérisé en ce qu'il est pourvu sur au moins une de ses faces d'un revêtement déposé selon un procédé conforme à l'une quelconque des caractéristiques précédentes.

L'invention concerne aussi un revêtement, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un matériau carbone amorphe hydrogéné, et en ce que, au
30 voisinage de la surface du revêtement, le revêtement présente une densité (et/ou une proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3) qui est supérieure à celle qu'il présente au voisinage de son interface avec le substrat.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à
35 la lecture de la description détaillée qui suit ainsi que dans les dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1 et 2 sont des vues schématiques illustrant deux dispositifs permettant la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ;

- la figure 3 est un graphe schématique illustrant un exemple d'évolution de certains paramètres lors du déroulement d'un procédé selon l'invention.

On a illustré sur les figures 1 et 2 des vues schématiques en coupe axiale de deux exemples de réalisation d'un poste de traitement 10 permettant la mise en œuvre d'un procédé conforme aux enseignements de l'invention. L'invention sera ici décrite dans le cadre du traitement de réceptacles en matière plastique. Plus précisément, on décrira un procédé et un dispositif permettant de déposer un revêtement barrière sur la face interne d'une bouteille en matériau plastique.

Dans les deux cas, le poste 10 peut par exemple faire partie d'une machine rotative comportant un carrousel animé d'un mouvement continu de rotation autour d'un axe vertical.

Le poste de traitement 10 comporte une enceinte externe 14 qui est réalisée en matériau conducteur de l'électricité, par exemple en métal, et qui est formée d'une paroi cylindrique tubulaire 18 d'axe A1 vertical. L'enceinte 14 est fermée à son extrémité inférieure par une paroi inférieure de fond 20.

A l'extérieur de l'enceinte 14, fixé à celle-ci, on trouve un boîtier 22 qui comporte des moyens (non représentés) pour créer à l'intérieur de l'enceinte 14 un champ électromagnétique apte à générer un plasma. En l'occurrence, il peut s'agir de moyens aptes à générer un rayonnement électromagnétique dans le domaine UHF, c'est-à-dire dans le domaine des micro-ondes. Dans ce cas, le boîtier 22 peut donc renfermer un magnétron dont l'antenne 24 débouche dans un guide d'onde 26. Ce guide d'onde 26 est par exemple un tunnel de section rectangulaire qui s'étend selon un rayon par rapport à l'axe A1 et qui débouche directement à l'intérieur de l'enceinte 14, au travers de la paroi latérale 18. Toutefois, l'invention pourrait aussi être mise en œuvre dans le cadre d'un dispositif muni d'une source de rayonnement de type radiofréquence, et/ou la source pourrait aussi être agencée différemment, par exemple à l'extrémité axiale inférieure de l'enceinte 14.

A l'intérieur de l'enceinte 14, on trouve un tube 28 d'axe A1 qui est réalisé avec un matériau transparent pour les ondes électromagnétiques

introduites dans l'enceinte 14 via le guide d'onde 26. On peut par exemple réaliser le tube 28 en quartz. Ce tube 28 est destiné à recevoir un récipient 30 à traiter. Son diamètre interne doit donc être adapté au diamètre du récipient. Il doit de plus délimiter une cavité 32 dans laquelle il sera créé
5 une dépression une fois le récipient à l'intérieur de l'enceinte.

Comme on peut le voir sur la figure 1, l'enceinte 14 est partiellement refermée à son extrémité supérieure par une paroi supérieure 36 qui est pourvue d'une ouverture centrale de diamètre sensiblement égal au diamètre du tube 28 de telle sorte que le tube 28 soit totalement ouvert
10 vers le haut pour permettre l'introduction du récipient 30 dans la cavité 32. Au contraire, on voit que la paroi inférieure métallique 20, à laquelle l'extrémité inférieure du tube 28 est reliée de manière étanche, forme le fond de la cavité 32.

Pour refermer l'enceinte 14 et la cavité 32, le poste de traitement 10
15 comporte donc un couvercle 34 qui est mobile axialement entre une position haute (non représentée) et une position basse de fermeture illustrée aux figures 1 et 2. En position haute, le couvercle est suffisamment dégagé pour permettre l'introduction du récipient 30 dans la cavité 32.

20 En position de fermeture, illustrée à la figure 2, le couvercle 34 vient en appui de manière étanche contre la face supérieure de la paroi supérieure 36 de l'enceinte 14.

De manière particulièrement avantageuse, le couvercle 34 n'a pas comme seule fonction d'assurer la fermeture étanche de la cavité 32. Il
25 porte en effet des organes complémentaires.

Tout d'abord, le couvercle 34 porte des moyens de support du récipient. Dans l'exemple illustré, les récipients à traiter sont des bouteilles en matériau thermoplastique, par exemple en polyéthylène téréphtalate (PET). Ces bouteilles comportent une collerette en
30 excroissance radiale à la base de leur col de telle sorte qu'il est possible de les saisir à l'aide d'une cloche à griffes 54 qui vient s'engager ou s'encliqueter autour du col, de préférence sous la collerette. Une fois portée par la cloche à griffes 54, la bouteille 30 est plaquée vers le haut contre une surface d'appui de la cloche à griffes 54. De préférence, cet
35 appui est étanche de telle sorte que, lorsque le couvercle est en position

de fermeture, l'espace intérieur de la cavité 32 est séparé en deux parties par la paroi du récipient : l'intérieur et l'extérieur du récipient.

Cette disposition permet de ne traiter que l'une des deux surfaces (intérieure ou extérieure) de la paroi du récipient. Dans l'exemple illustré, on cherche à ne traiter que la surface interne de la paroi du récipient.

Ce traitement interne impose donc de pouvoir contrôler à la fois la pression et la composition des gaz présents à l'intérieur du récipient. Pour cela, l'intérieur du récipient doit pouvoir être mis en communication avec une source de dépression et avec un dispositif d'alimentation en fluide réactionnel 12. Ce dernier comporte donc une source de fluide réactionnel 16 relié par une tubulure 38 à un injecteur 62 qui est agencé selon l'axe A1 et qui est mobile par rapport au couvercle 34 entre une position haute escamotée (non représentée) et une position basse dans laquelle l'injecteur 62 est plongé à l'intérieur du récipient 30, au travers du couvercle 34. Une vanne commandée 40 est interposée dans la tubulure 38 entre la source de fluide 16 et l'injecteur 62.

Dans le dispositif de la figure 2, on peut voir que le dispositif d'alimentation 12 comporte en plus un réservoir tampon 58 interposé dans la tubulure 38 entre la vanne 40 et l'injecteur 62.

Pour que le gaz injecté par l'injecteur 62 puisse être ionisé et former un plasma sous l'effet du champ électromagnétique créé dans l'enceinte, il est nécessaire que la pression dans le récipient soit inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de l'ordre de 10^{-4} bar. Pour mettre en communication l'intérieur du récipient avec une source de dépression (par exemple une pompe), le couvercle 34 comporte un canal interne 64 dont une terminaison principale débouche dans la face inférieure du couvercle, plus précisément au centre de la surface d'appui contre laquelle est plaqué le col de bouteille 30.

On remarque que dans le mode de réalisation proposé, la surface d'appui n'est pas formée directement sur la face inférieure du couvercle mais sur une surface annulaire inférieure de la cloche à griffes 54 qui est fixée sous le couvercle 34. Ainsi, lorsque l'extrémité supérieure du col du récipient est en appui contre la surface d'appui, l'ouverture du récipient 30, qui est délimitée par cette extrémité supérieure, entoure complètement l'orifice par lequel la terminaison principale débouche dans la face inférieure du couvercle 34.

Dans l'exemple illustré, le canal interne 64 du couvercle 24 comporte une extrémité de jonction 66 et le circuit de vide de la machine comporte une extrémité fixe 68 qui est disposée de telle sorte que les deux extrémités 66, 68 soient en regard l'une de l'autre lorsque le couvercle est en position de fermeture.

La machine illustrée sur les figures est prévue pour traiter la surface interne de récipients qui sont en matière relativement déformable. De tels récipients ne pourraient pas supporter une surpression de l'ordre de 1 bar entre l'extérieur et l'intérieur de la bouteille. Ainsi, pour obtenir à l'intérieur de la bouteille une pression de l'ordre de 10^{-4} bar sans déformer la bouteille, il faut que la partie de la cavité 32 à l'extérieur de la bouteille soit, elle aussi, au moins partiellement dépressurisée. Aussi, le canal interne 64 du couvercle 34 comporte, en plus de la terminaison principale, une terminaison auxiliaire (non représentée) qui débouche elle aussi au travers de la face inférieure du couvercle, mais radialement à l'extérieur de la surface annulaire d'appui sur laquelle est plaquée le col du récipient.

Ainsi, les mêmes moyens de pompage créent simultanément le vide à l'intérieur et à l'extérieur du récipient.

Pour limiter le volume de pompage, et pour éviter l'apparition d'un plasma inutile à l'extérieur de la bouteille, il est préférable que la pression à l'extérieur ne descende pas en dessous de 0,05 à 0,1 bar, contre une pression d'environ 10^{-4} bar à l'intérieur. On constate de plus que les bouteilles, même à parois minces, peuvent supporter cette différence de pression sans subir de déformation notable. Pour cette raison, il est prévu de munir le couvercle d'une soupape commandée (non représentée) pouvant obturer la terminaison auxiliaire.

Le fonctionnement du dispositif qui vient d'être décrit peut donc être le suivant.

Une fois le récipient chargé sur la cloche à griffes 54, le couvercle s'abaisse vers sa position de fermeture. Dans le même temps, l'injecteur s'abaisse au travers de la terminaison principale du canal 64, mais sans l'obturer.

Lorsque le couvercle est en position de fermeture, il est possible d'aspirer l'air contenu dans la cavité 32, laquelle se trouve reliée au circuit de vide grâce au canal interne 64 du couvercle 34.

Dans un premier temps, la soupape est commandée pour être ouverte si bien que la pression chute dans la cavité 32 à la fois à l'extérieur et à l'intérieur du récipient. Lorsque le niveau de vide à l'extérieur du récipient a atteint un niveau suffisant, le système commande la fermeture de la soupape. Il est alors possible de continuer le pompage
5 exclusivement à l'intérieur du récipient 30.

Une fois la pression de traitement atteinte, le traitement peut commencer selon le procédé de l'invention.

La figure 3 est un graphe illustrant les variations dans le temps de deux paramètres importants du procédé selon l'invention, à savoir le débit
10 massique F de fluide réactionnel injecté dans la zone de traitement et la puissance du champ électromagnétique appliquée à l'intérieur de l'enceinte 14.

A compter de l'instant t0 où la pression de traitement est atteinte
15 dans la zone de traitement, c'est-à-dire l'intérieur du récipient, on peut ouvrir la vanne 40 pour que le fluide réactionnel soit injecté dans la zone de traitement.

A partir de l'instant t1, le champ électromagnétique est appliqué dans la zone de traitement. De préférence, les instants t0 et t1 sont
20 séparés d'un temps suffisant pour effectuer un balayage complet du récipient 30 avec le fluide réactionnel, ceci afin de purger au maximum la zone de traitement des traces d'air qui subsistent malgré le vide créé initialement.

Pendant tout le temps compris entre les instants t1 et t2, on effectue
25 une première étape de dépôt dans des conditions permettant d'obtenir une vitesse de dépôt optimale sur la paroi interne du récipient. A titre d'exemple on peut ainsi utiliser un débit de l'ordre de 160 sccm (standard centimètre cube par minute) d'acétylène, sous une pression d'environ 10^{-4} bar, avec une puissance d'énergie micro-ondes de l'ordre de 400 watt.
30 Dans ces conditions, pour traiter un récipient d'environ 500 ml, la durée de balayage entre les instants t0 et t1 peut être de l'ordre de 200 à 600 ms, en tous cas inférieure à 1 seconde. La durée de la première étape de traitement pourra varier entre 600 ms et 3s en fonction des performances que l'on cherche à atteindre.

35 A partir du temps t1 débute une seconde étape de dépôt qui, selon l'invention, doit se dérouler avec un débit de fluide réactionnel inférieur à

celui utilisé lors de la première étape. Le but de cette réduction de débit est de ralentir la vitesse de dépôt du revêtement pour obtenir une couche de finition qui, sans augmenter de manière trop importante l'épaisseur du dépôt, permet malgré tout d'obtenir des performances fonctionnelles de très bon niveau. Avec un tel procédé, on peut obtenir dans un temps comparable des dépôts de plus faible épaisseur qui possèdent des performances de même ordre que les dépôts plus épais réalisés en une seule étape. A titre d'exemple, dans les conditions de mise en œuvre décrites plus haut, la durée de cette seconde étape est sensiblement comprise entre 500 ms et 2,5s.

Dans le dispositif illustré à la figure 1, le débit inférieur de la seconde étape est régulé en commandant la vanne de manière adéquate. On peut alors se contenter d'utiliser un niveau de débit constant de l'ordre de 60 sccm. On peut aussi commander le débit de manière à le faire varier au cours de la seconde étape, soit par paliers, soit de manière continue comme cela est illustré à la figure 3. Dans ce cas, la variation peut par exemple être une variation linéaire décroissante en fonction du temps. La transition entre les deux étapes de dépôt peut alors être "continue", c'est-à-dire sans que le débit de fluide soit coupé, ou discontinue.

Dans le dispositif illustré à la figure 2, la vanne 40 est fermée à la fin de la première étape. Toutefois, le fluide réactionnel contenu dans le réservoir tampon 58 est aspiré graduellement en direction de la zone de traitement de telle sorte que l'on peut constater que le dépôt par plasma peut se poursuivre au cours de la seconde étape tant que l'on conserve le champ électromagnétique dans la zone de traitement.

Le volume du réservoir tampon 58 peut être relativement faible dans la mesure où, s'il existe des pertes de charges dans le dispositif d'alimentation entre le réservoir tampon et la zone de traitement, le fluide réactionnel se trouve stocké dans le réservoir tampon à une pression supérieure à celle régnant dans la zone de traitement. La quantité de matière contenue dans un faible volume peut alors être suffisante pour assurer l'alimentation sous débit massique réduit au cours de la seconde étape. On s'est ainsi aperçu que le réservoir tampon 58 peut être constitué par le dispositif d'alimentation en lui-même si le volume interne de celui-ci est de l'ordre de 20 à 100 centimètre cubes, volume qui est rapidement

atteint si la vanne 40 ne se trouve pas à proximité immédiate de l'injecteur 62.

Ce second mode de réalisation de l'invention ne permet de réguler avec précision le débit massique de gaz injecté au cours de la seconde
5 étape. On peut toutefois mesurer que le débit de fluide réactionnel réellement injecté dans la zone de traitement diminue au cours du temps lors de la seconde étape, en même temps que la pression dans le réservoir tampon (ou dans la dispositif de distribution en lui-même) s'équilibre progressivement avec la pression dans la zone de traitement. Ce second
10 mode de réalisation du dispositif est avantageux en termes de coût et de simplicité.

Dans tous les cas, on peut envisager de maintenir au cours de la seconde étape le même niveau de puissance électromagnétique qu'au cours de la première étape, ou on peut au contraire choisir de diminuer ce
15 niveau de puissance. Des essais ont montré qu'il était possible d'utiliser des niveaux de puissance de l'ordre de 100 W tant au cours de la première phase que de la seconde.

Si l'on analyse le matériau déposé, on peut constater que la densité du matériau déposé au cours de la seconde étape est supérieure à celle du
20 matériau déposé au cours de la première étape. Plus précisément, si l'on fait varier le débit de fluide réactionnel au cours de la seconde étape dans le sens d'une diminution, on constate que le matériau déposé voit sa densité augmenter graduellement. De la sorte, on obtient, dans la partie du revêtement qui est déposée au cours de la seconde étape, une zone située
25 en surface qui est de densité supérieure à la densité du matériau dans une zone située au voisinage de l'interface avec la partie du revêtement qui est déposée au cours de la première étape.

Lorsque le fluide réactionnel utilisé est un composé hydrocarboné gazeux tel que l'acétylène, le matériau déposé par le procédé selon
30 l'invention est un carbone amorphe hydrogéné. Dans ce cas, on constate que la proportion d'atomes de carbone qui sont hybridés sp^3 est supérieure en surface du revêtement par rapport à la même proportion mesurée en profondeur dans le revêtement.

Grâce au procédé selon l'invention, le revêtement déposé présente
35 une résistance mécanique accrue par rapport à un revêtement de même nature déposé selon les procédés précédemment connus.

Ainsi, lorsque le matériau déposé est un carbone amorphe hydrogéné, on constate que, en plus des propriétés déjà connues de ce type de matériau, à savoir l'imperméabilité aux gaz, la dureté, la résistance aux agents chimiques, le revêtement déposé selon l'invention conserve une
5 bonne partie de ses propriétés même après avoir subi des contraintes mécaniques de flexion, d'étirage ou d'étirage bi-axial.

Un tel procédé a été utilisé pour revêtir la surface interne de récipients en PET et il a été constaté que ces récipients conservaient de
-- bonnes propriétés barrières, même après avoir subi un fluage relativement
10 important correspondant à un accroissement du volume du récipient de l'ordre de 5%.

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé mettant en œuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement sur un objet à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement, caractérisé en ce que le procédé comporte
10 au moins deux étapes :

- une première étape au cours de laquelle le fluide réactionnel est injecté dans la zone de traitement avec un premier débit et sous une pression donnée ; et

- une seconde étape au cours de laquelle le même fluide réactionnel
15 est injecté dans la zone de traitement avec un second débit inférieur au premier débit.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes s'enchaînent en continu de telle sorte que, dans la zone de traitement, le
20 fluide réactionnel demeure à l'état de plasma lors de la transition entre les deux étapes.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le second débit est constant.
25

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le second débit est variable.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le second
30 débit décroît au cours de la seconde étape.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la puissance du champ électromagnétique est maintenue sensiblement constante au cours de la durée des deux étapes.
35

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression dans la zone de traitement au cours de la seconde étape est inférieure à la pression dans la zone de traitement au cours de la première étape.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluide réactionnel comporte un composé hydrocarboné gazeux.

10

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluide réactionnel est de l'acétylène.

15

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie du revêtement qui est déposée au cours de la seconde étape présente une densité supérieure à celle de la partie du revêtement qui est déposée au cours de la première étape.

20

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie du revêtement déposée au cours de la seconde étape présente une densité qui augmente depuis l'interface avec la partie déposée au cours de la première étape jusqu'à la surface du revêtement.

25

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement déposé est constitué d'un matériau carbone amorphe hydrogéné.

30

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie du revêtement déposée au cours de la seconde étape présente une proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 qui est supérieure au voisinage de la surface du revêtement par rapport à la même proportion mesurée au voisinage de l'interface avec la partie déposée au cours de la première étape.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour déposer un revêtement barrière aux gaz sur un substrat en matière plastique.

5 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le substrat est un film.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le substrat est un récipient.

10

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le revêtement est déposé sur la surface interne du récipient.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement conserve ses propriétés barrières lorsque le substrat subit un étirement bi-axial de l'ordre de 5%.

19. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, du type comportant un dispositif (12) d'alimentation en fluide réactionnel comprenant notamment une source de fluide réactionnel (16), une vanne (40) de régulation de débit et un injecteur (62) qui débouche dans la zone de traitement, caractérisé en ce que lors de la transition entre la première et la seconde étape, la vanne de régulation (40) est commandée pour provoquer une baisse du débit de fluide réactionnel délivré dans la zone de traitement.

20. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 19, du type comportant un dispositif (12) d'alimentation en fluide réactionnel comprenant notamment une source de fluide réactionnel (16), une vanne (40) de régulation de débit et un injecteur (62) qui débouche dans la zone de traitement, caractérisé en ce que le dispositif d'alimentation (12) comporte, en aval de la vanne de régulation (40), un réservoir tampon (58) apte à stocker du fluide réactionnel, et en ce que lors de la transition entre la première et la seconde étape, la vanne de régulation (40) est fermée, le réservoir tampon (58) étant alors progressivement vidé du fluide réactionnel qu'il contient.

21. Récipient en matière plastique, caractérisé en ce qu'il est pourvu sur au moins une de ses faces d'un revêtement déposé selon un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 18.

5

22. Revêtement, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un matériau carbone amorphe hydrogéné, et en ce que, au voisinage de la surface du revêtement, le revêtement présente une densité qui est supérieure à celle qu'il présente au voisinage de son interface avec le substrat.

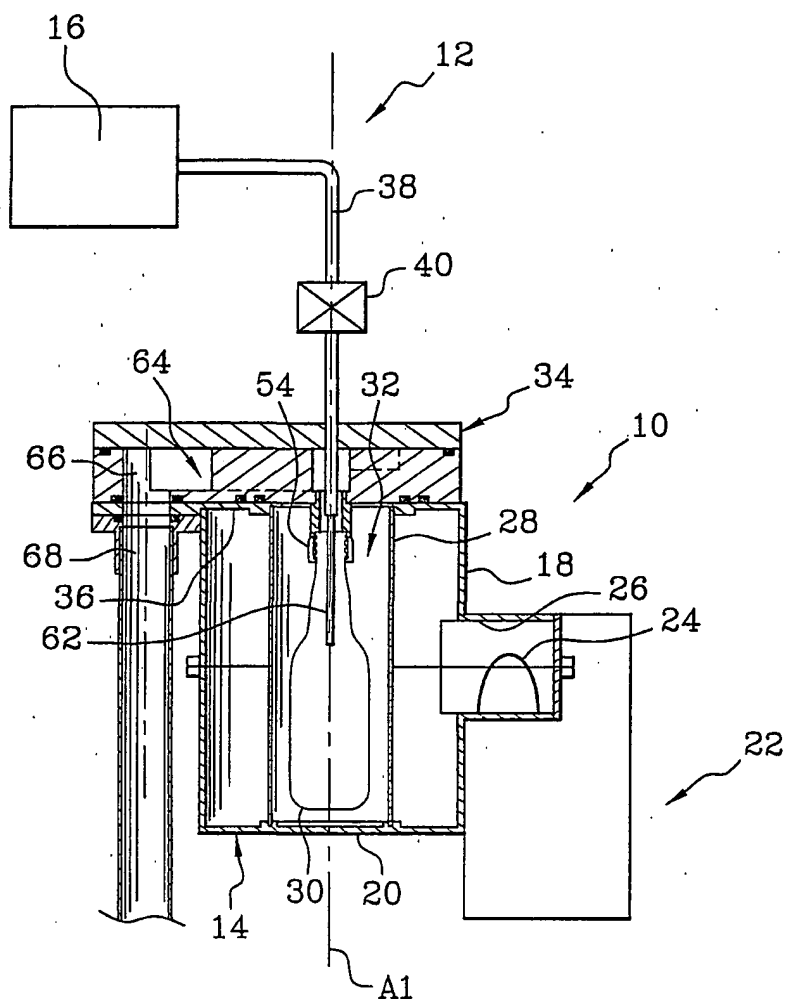
10

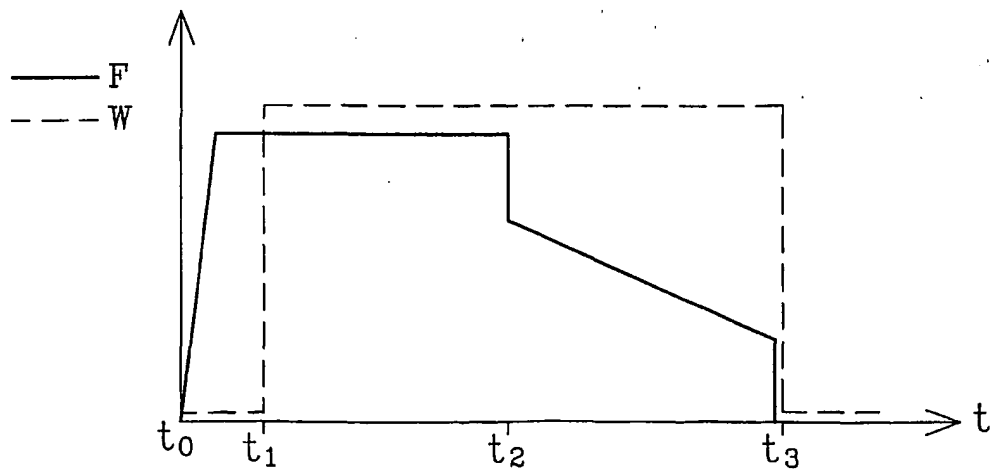
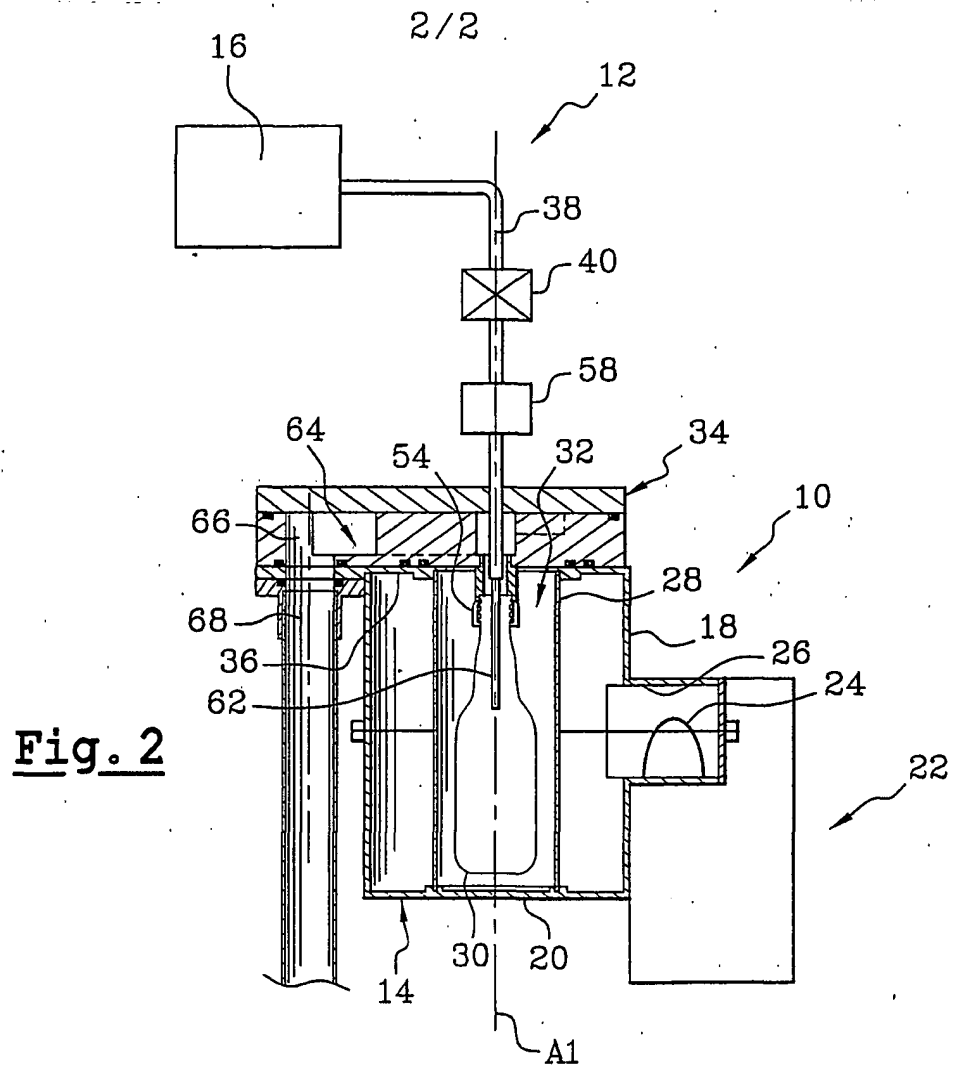
23. Revêtement, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un matériau carbone amorphe hydrogéné, et en ce que, au voisinage de la surface du revêtement, le revêtement présente une proportion d'atomes de carbone hybridés sp^3 qui est supérieure à celle qu'il présente au voisinage de son interface avec le substrat.

15

20

1/2

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C16/26 C23C16/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, IBM-TDB, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 419 (C-637), 18 September 1989 (1989-09-18) & JP 01 157412 A (NIPPON SOKEN INC), 20 June 1989 (1989-06-20)	1,8,10, 19,22,23
Y	abstract	4,5,7,9, 14-17,21
X	US 5 310 596 A (CANN GORDON L ET AL) 10 May 1994 (1994-05-10) example 1	1-3,6,8, 19
X	EP 0 157 212 A (AMERICAN CYANAMID CO) 9 October 1985 (1985-10-09)	19
Y	page 10, line 1 -page 11, line 16	7,9,14, 15
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the international search report

26/11/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02406

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 905 276 A (JAPAN PIONICS) 31 March 1999 (1999-03-31) paragraphs '0030!', '0031!' ----	20
X	LEE J H ET AL: "MECHANICAL PROPERTIES OF A-C:H AND A-C:H/SIOX NANOCOMPOSITE THIN FILMS PREPARED BY ION-ASSISTED PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 280, no. 1/02, 1 July 1996 (1996-07-01), pages 204-210, XP000637289 ISSN: 0040-6090 paragraph '0002!' ----	1 2-23
A	EP 0 643 385 A (FUJITSU LTD) 15 March 1995 (1995-03-15) column 26, line 25 -column 27, line 27 ----	1 2-23
Y	EP 0 773 167 A (SAMCO INTERNATIONAL KENKYUSHO ;KIRIN BREWERY (JP)) 14 May 1997 (1997-05-14) claims 7-13 ----	16,17,21
Y	WO 99 47728 A (APPLIED MATERIALS INC) 23 September 1999 (1999-09-23) claim 1; figure 14 ----	4,5
A	FINCH D S ET AL: "Diamond-like carbon, a barrier coating for polymers used in packaging applications" PACK TECHNOL SCI;PACKAGING TECHNOLOGY & SCIENCE MAR-APR 1996 JOHN WILEY & SONS LTD, CHICHESTER, ENGL, vol. 9, no. 2, March 1996 (1996-03), pages 73-85, XP000997366 abstract ----	18
A	EP 0 449 571 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 2 October 1991 (1991-10-02) page 16, line 55 -page 17, line 55 -----	11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02406

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 01157412	A	20-06-1989	JP 2679067 B2	19-11-1997
US 5310596	A	10-05-1994	US 5518766 A	21-05-1996
			CA 2044543 A1	11-02-1992
			DE 69131063 D1	06-05-1999
			DE 69131063 T2	18-11-1999
			EP 0470644 A2	12-02-1992
			EP 0909835 A1	21-04-1999
			JP 4232273 A	20-08-1992
EP 0157212	A	09-10-1985	US 4698256 A	06-10-1987
			AU 576232 B2	18-08-1988
			AU 4055785 A	10-10-1985
			CA 1258605 A1	22-08-1989
			DE 3583813 D1	26-09-1991
			EP 0157212 A2	09-10-1985
			JP 1824206 C	10-02-1994
			JP 5034142 B	21-05-1993
			JP 60217148 A	30-10-1985
EP 0905276	A	31-03-1999	JP 11111644 A	23-04-1999
			CN 1219605 A	16-06-1999
			EP 0905276 A2	31-03-1999
			SG 70652 A1	22-02-2000
			US 6155540 A	05-12-2000
EP 0643385	A	15-03-1995	JP 7085461 A	31-03-1995
			JP 7085438 A	31-03-1995
			JP 7326033 A	12-12-1995
			EP 0643385 A2	15-03-1995
			KR 185431 B1	15-04-1999
			US 6132875 A	17-10-2000
EP 0773167	A	14-05-1997	JP 2788412 B2	20-08-1998
			JP 8053117 A	27-02-1996
			EP 0773167 A1	14-05-1997
			US 5798139 A	25-08-1998
			CA 2196894 A1	22-02-1996
			WO 9605112 A1	22-02-1996
WO 9947728	A	23-09-1999	US 6194038 B1	27-02-2001
			EP 1064416 A1	03-01-2001
			WO 9947728 A1	23-09-1999
			US 2001015344 A1	23-08-2001
EP 0449571	A	02-10-1991	DE 69112465 D1	05-10-1995
			DE 69112465 T2	28-03-1996
			EP 0449571 A1	02-10-1991
			JP 2591865 B2	19-03-1997
			JP 4223807 A	13-08-1992
			KR 9409659 B1	15-10-1994
			US 5139372 A	18-08-1992
			US 5173089 A	22-12-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02406

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C16/26 C23C16/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, IBM-TDB, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 419 (C-637), 18 septembre 1989 (1989-09-18) & JP 01 157412 A (NIPPON SOKEN INC), 20 juin 1989 (1989-06-20)	1,8,10, 19,22,23
Y	abrégé	4,5,7,9, 14-17,21
X	US 5 310 596 A (CANN GORDON L ET AL), 10 mai 1994 (1994-05-10) exemple 1	1-3,6,8, 19
X	EP 0 157 212 A (AMERICAN CYANAMID CO) 9 octobre 1985 (1985-10-09)	19
Y	page 10, ligne 1 -page 11, ligne 16	7,9,14, 15
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02406

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 905 276 A (JAPAN PIONICS) 31 mars 1999 (1999-03-31) alinéas '0030!', '0031! ----	20
X	LEE J H ET AL: "MECHANICAL PROPERTIES OF A-C:H AND A-C:H/SIOX NANOCOMPOSITE THIN FILMS PREPARED BY ION-ASSISTED PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 280, no. 1/02, 1 juillet 1996 (1996-07-01), pages 204-210, XP000637289 ISSN: 0040-6090 A alinéa '0002! ----	1 2-23
X	EP 0 643 385 A (FUJITSU LTD) 15 mars 1995 (1995-03-15) A colonne 26, ligne 25 -colonne 27, ligne 27 ----	1 2-23
Y	EP 0 773 167 A (SAMCO INTERNATIONAL KENKYUSHO ;KIRIN BREWERY (JP)) 14 mai 1997 (1997-05-14) revendications 7-13 ----	16,17,21
Y	WO 99 47728 A (APPLIED MATERIALS INC) 23 septembre 1999 (1999-09-23) revendication 1; figure 14 ----	4,5
A	FINCH D S ET AL: "Diamond-like carbon, a barrier coating for polymers used in packaging applications" PACK TECHNOL SCI; PACKAGING TECHNOLOGY & SCIENCE MAR-APR 1996 JOHN WILEY & SONS LTD, CHICHESTER, ENGL, vol. 9, no. 2, mars 1996 (1996-03), pages 73-85, XP000997366 abrégé ----	18
A	EP 0 449 571 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 2 octobre 1991 (1991-10-02) page 16, ligne 55 -page 17, ligne 55 -----	11,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02406

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 01157412	A	20-06-1989	JP 2679067 B2	19-11-1997
US 5310596	A	10-05-1994	US 5518766 A	21-05-1996
			CA 2044543 A1	11-02-1992
			DE 69131063 D1	06-05-1999
			DE 69131063 T2	18-11-1999
			EP 0470644 A2	12-02-1992
			EP 0909835 A1	21-04-1999
			JP 4232273 A	20-08-1992
EP 0157212	A	09-10-1985	US 4698256 A	06-10-1987
			AU 576232 B2	18-08-1988
			AU 4055785 A	10-10-1985
			CA 1258605 A1	22-08-1989
			DE 3583813 D1	26-09-1991
			EP 0157212 A2	09-10-1985
			JP 1824206 C	10-02-1994
			JP 5034142 B	21-05-1993
			JP 60217148 A	30-10-1985
EP 0905276	A	31-03-1999	JP 11111644 A	23-04-1999
			CN 1219605 A	16-06-1999
			EP 0905276 A2	31-03-1999
			SG 70652 A1	22-02-2000
			US 6155540 A	05-12-2000
EP 0643385	A	15-03-1995	JP 7085461 A	31-03-1995
			JP 7085438 A	31-03-1995
			JP 7326033 A	12-12-1995
			EP 0643385 A2	15-03-1995
			KR 185431 B1	15-04-1999
			US 6132875 A	17-10-2000
EP 0773167	A	14-05-1997	JP 2788412 B2	20-08-1998
			JP 8053117 A	27-02-1996
			EP 0773167 A1	14-05-1997
			US 5798139 A	25-08-1998
			CA 2196894 A1	22-02-1996
			WO 9605112 A1	22-02-1996
WO 9947728	A	23-09-1999	US 6194038 B1	27-02-2001
			EP 1064416 A1	03-01-2001
			WO 9947728 A1	23-09-1999
			US 2001015344 A1	23-08-2001
EP 0449571	A	02-10-1991	DE 69112465 D1	05-10-1995
			DE 69112465 T2	28-03-1996
			EP 0449571 A1	02-10-1991
			JP 2591865 B2	19-03-1997
			JP 4223807 A	13-08-1992
			KR 9409659 B1	15-10-1994
			US 5139372 A	18-08-1992
			US 5173089 A	22-12-1992